

12 MEI 2003



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 29 750.9

REC'D 01 JUL 2003

WIPO PCT

Anmeldetag: 3. Juli 2002

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid
aus Methanol

IPC: C 07 C, C 10 K, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Zitzenzier

5 Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid aus Methanol

10 Gegenstand der Erfindung ist eine Anlageneinheit, die es ermöglicht, das bei der Totalreinigung von Druckgasen eingesetzte Methanol in reiner Form zurückzugewinnen und gleichzeitig die dabei entstehende Kälteenergie in einer äußerst wirksamen Weise zu nutzen.

15 Es ist bekannt, dass kaltes Methanol in hohem Maße die Fähigkeit hat, Gasverunreinigungen aufzunehmen. Von dieser Fähigkeit wird bei dem Rectisol®-Verfahren Gebrauch gemacht, bei dem die Totalreinigung von Druckgasen in einem einzigen Verfahrensgang möglich ist. Die Absorptionsfähigkeit des Methanols nimmt mit sinkenden Temperaturen
20 erheblich zu. Bei - 60°C löst sich z.B. 75 mal so viel Kohlendioxid in Methanol wie bei + 25°C im gleichen Volumen Wasser, d.h., der Methanolumlauf beträgt nur 1/75 verglichen mit dem Wasserumlauf einer Druckwasserwäsche. Bei tiefer Temperatur liegt der Dampfdruck des Methanols so niedrig, dass der Lösungsmittelverbrauch gering ist.

25

Das Rectisol®-Verfahren ist besonders wirtschaftlich, wenn große Mengen von Gasverunreinigungen entfernt werden müssen oder eine besonders große Gasreinheit gefordert wird, ferner überall dort, wo das Verfahren in den Kälteteil einer Tieftemperatur-Gaszerlegung eingebaut werden kann. Im letzteren Fall
30 bietet das Verfahren selbst dann wesentliche Vorteile, wenn nur kleine Gehalte an Gasverunreinigungen auszuwaschen sind.

Die Gaswäsche wird dabei so durchgeführt, dass das unter Mitteldruck von 5 bis 40 atü oder auch unter Hochdruck von 50 bis 200 atü stehende Rohgas bei
35 Temperaturen zwischen + 10°C und - 80°C mit Methanol behandelt wird. Dabei werden alle Gasverunreinigungen wie Rohbenzin, Rohbenzol, Ammoniak, Blausäure, Harzbildner, organische Schwefel- und Phosphorverbindungen,

- 5 Kohlendensäure, Schwefelwasserstoff, Eisen- und andere Metallkarbonyle sowie Wasser absorbiert. Das beladene Methanol wird dann durch Entspannen, Evakuieren oder Erhitzen regeneriert und anschließend wieder verwendet. Die Verunreinigungen können aus den Abgasen bzw. den Kondensaten wiedergewonnen werden. Dieses Verfahren ist Gegenstand der deutschen
- 10 Patentschrift 1 544 080.

- Ein in der Technik besonders wichtiges Gasreinigungsverfahren besteht in der Reinigung von durch Vergasungsvorgänge von z.B. aus Erdgas gewonnenen Synthesegasen, die Ausgangspunkt vielfältiger großtechnischer Synthesen
- 15 sind. Das rohe Synthesegas enthält erhebliche Mengen von Kohlendioxid, dessen Entfernung für die weitere Verwendung von Synthesegasen von entscheidender Bedeutung ist. Die Entwicklung von effektiven, zuverlässigen und kostengünstigen Verfahren zur Entfernung von Kohlendioxid aus Synthesegasen ist deshalb für die wirtschaftliche Gewinnung vielfältig
- 20 einsetzbarer Gasgemische von überragender Bedeutung.

- Es wurde nun gefunden, dass die bisher bekannten Verfahren zur Reinigung von Gasen mit Methanol noch erheblich verbessert werden können, wenn die erfindungsgemäße Anlageneinheit und das darin durchführbare Verfahren zur
- 25 Desorption von Kohlendioxid aus Methanol zur Anwendung kommen.

- Gegenstand der Erfindung ist deshalb eine Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehenden Methanol, umfassend einen oder mehrere hintereinander
- 30 angeordnete Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gasabscheider, bei der

- a) eine Leitung (1) vorgesehen ist, durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol
- 35 von unten in den Wärmeaustauscher eingeleitet wird und

- 5 b) eine Leitung (2) v. das erwärmte Methanol
 oben aus dem Wä. ausgeführt wird und ihn
 mit einem Flüssig/Gasabscheider verbindet, in dem das restliche,
 im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert
 und abgetrennt wird.

10

Fig. 1 zeigt die Gesamtanlage zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehenden Methanol, während Fig. 2 die erfindungsgemäße Anlageneinheit darstellt und dabei weitere technische Einzelheiten offenbart.

15

Für die effektive Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es von großer Bedeutung, dass die drei Reaktionsgefäße C, D und E in einer ganz bestimmten Höhe zueinander angeordnet sind. Dann lässt sich nämlich erreichen, dass der Flüssigkeitskreislauf in der erwünschten Richtung durch
20 den Wärmeaustauscher E verläuft, ohne dass dafür eine Pumpe erforderlich ist. Allein durch die Schwerkraft und das verdampfende Kohlendioxid entsteht ein Flüssigkeitsfluss, der als Thermosiphoneffekt bekannt ist. Das lässt sich allerdings nur dann erreichen, wenn in der erfindungsgemäßen Anlageneinheit

25

a) der Flüssigkeitsspiegel im Entspannungsbehälter C etwa 1 bis 20 m über dem Flüssigkeitsspiegel im Flüssig-Gasabscheider D liegt;

30

b) dieser wiederum etwa 0,5 m über der oben im Wärmeaustauscher E vorgesehenen Austrittsöffnung für das erwärmte Methanol liegt;

35

c) der Abstand zwischen der von unten in den Wärmeaustauscher E eintretenden Leitung (1) für das aus dem Entspannungsbehälter C zugeleitete Methanol und dem Boden des Wärmeaustauschers E etwa 0,5 m beträgt.

Selbstverständlich lässt sich die erfindungsgemäße Anlageneinheit auch durch den Einsatz von Pumpen betreiben, jedoch ist es besonders vorteilhaft, durch

- 5 die Anwendung des Thermosiphoneffekts den sich automatisch einstellenden Flüssigkeitsfluss durch die verschiedenen Anlagenteile der erfindungsgemäßen Anlageneinheit auszunutzen.

10 Die erfindungsgemäße Anlageneinheit ist einem Absorber (5) nachgeschaltet, der zur Reinigung von Synthesegas mit Methanol vorgesehen ist. Der erfindungsgemäßen Anlageneinheit ist außerdem ein Regenerator (6) nachgeschaltet, in dem durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten Inertgases – wie z.B. Methanoldampf – das restliche Kohlendioxid aus dem Methanol desorbiert wird.

15

In dem Absorber (5) wird das von unten einströmende Rohgas durch das ihm von oben entgegenströmende kalte Methanol gereinigt. Die den Absorber (5) unten verlassende, alle Verunreinigungen des Rohgases enthaltende Flüssigkeit, wird im Wärmeaustauscher E abgekühlt und in den
20 Entspannungsbehälter A eingeführt. Nach oben hin verlässt den Absorber das gereinigte Synthesegas.

Im Entspannungsbehälter A wird das unter einem Druck von etwa 55 bar stehende Methanol auf etwa 9 bar entspannt und bei einer Temperatur von
25 etwa - 45°C vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid desorbiert, welche als Gasfraktion nach Durchleitung durch den Wärmeaustauscher E dem Verfahren entnommen werden. Die Flüssigkeitsfraktion des Entspannungsbehälters A wird dann über eine Leitung einem zweiten Entspannungsbehälter B zugeleitet.

30 Im Entspannungsbehälter B wird der Druck des Methanols von etwa 9 bar auf etwa 2,7 bar vermindert und dabei ein Temperaturabfall von etwa - 45°C auf etwa - 52°C beobachtet. Hierbei wird gasförmiges Kohlendioxid aus dem Methanol abgegeben, welches durch den Wärmeaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen werden kann, während die erhaltene
35 Flüssigfraktion einem dritten Entspannungsbehälter C zugeleitet wird.

- 5 Im Entspannungsbehälter C wird der Druck der Methanollösung von etwa 2,7 bar auf etwa 1,2 bar vermindert und dabei ein weiterer Temperaturabfall von etwa - 52°C auf etwa - 60°C beobachtet. Auch in diesem Entspannungsbehälter wird gasförmiges Kohlendioxid gewonnen, welches ebenfalls dem Wärmeaustauscher E zugeleitet und anschließend dem Verfahren entnommen werden kann.
- 10

- Die im Entspannungsbehälter C enthaltende Flüssigkeitsfraktion wird dann vorzugsweise in zwei Stoffströme zerlegt, wobei der eine Stoffstrom dem vorgeschalteten Absorber (5) und der zweite Stoffstrom durch die Leitung (1) zum Wärmeaustauscher E geführt wird, der seinerseits für das dort erwärmte Methanol durch die Leitung (2) mit dem Flüssig-Gasabscheider D verbunden ist.
- 15

- Der Flüssig/Gas-Abscheider D weist eine Ableitung (3) für das gasförmige Kohlendioxid auf, sowie eine weitere Leitung, in der das flüssige Methanol unten aus dem Abscheider entnommen und dem nachgeschalteten Regenerator (6) zugeleitet wird. Die aus dem Flüssig/Gas-Abscheider entnommene Flüssigkeitsfraktion (4) wird dem nachgeschalteten Regenerator (6) zur Entfernung der letzten Spuren von Kohlendioxid zugeleitet, die ihm durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten Gases, z. B. von Methanoldampf, entzogen werden. Während das Kohlendioxid dem Verfahren entnommen wird, kann das im Regenerator gewonnene hochreine Methanol wieder in den Absorber (5) zurückgeführt werden und steht dort für die Reinigung des neu einströmenden Rohgases wieder zur Verfügung.
- 20
- 25

- 30 Insgesamt ist das erfindungsgemäße Verfahren also dadurch gekennzeichnet, dass stufenweise in mehreren hintereinander angeordneten Entspannungsbehältern, mindestens einem Wärmeaustauscher und mindestens einem Flüssig/Gasabscheider Kohlendioxid aus Methanol desorbiert wird. Dabei hat das den Entspannungsbehälter C verlassende Methanol eine Temperatur von - 60 +/- 10° C und einen Druck von 1 bis 2 bar. Die in einem Wärmeaustauscher E freigesetzte Kälte wird dort als wertvolle
- 35

- 5 Energiequelle für andere Kühlreaktionen zur Verfügung gestellt. Bei diesem Vorgang wird die Temperatur des Methanolstroms im Wärmeaustauscher auf eine Temperatur von $-10 \pm 5 \text{ Grad}^\circ \text{C}$ erhöht, und der Flüssigkeitsstrom dann bei dieser Temperatur in den Flüssig/Gasabscheider eingeleitet.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren und die dazugehörige Anlageneinheit ermöglichen also in einer äußerst zweckmäßigen Weise die Reinigung des bei der Totalreinigung von Druckgasen eingesetzten und mit Verunreinigungen, insbesondere Kohlendioxid, angereicherten Methanols. Gleichzeitig wird die bei der Desorption von Kohlendioxid entstehende Verdampfungskälte gewonnen,
- 15 die für Absorptionsprozess von größter Bedeutung ist.

Die in der erfindungsgemäßen Anlageneinheit auftretenden Stoffströme weisen die in der nachfolgenden Tabelle 1 genannten Zusammensetzungen auf.

Stoffstrom	1	2	3	4
Stromzusammensetzung				
Kohlendioxid	11.45	11.45	98.10	1.44
Methanol	88.55	88.55	1.92	98.56
Temperatur	-59.5	-8.8	-8.9	-8.9
Druck (in bar abs)	1.20	1.20	1.15	1.15
Dampfanteil	0.00	0.10	1.00	0.00
Fließgeschwindigkeit (t/h)	585	585	80	505

20

5 Patentansprüche:

- 10 1. Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehendem Methanol umfassend einen oder mehrere, hintereinander angeordnete Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gas-Abscheider, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- 15 a) eine Leitung (1) vorgesehen ist, durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol von unten in den Wärmeaustauscher E eingeleitet wird; und
- 20 b) eine Leitung (2) vorgesehen ist, durch die das erwärmte Methanol oben aus dem Wärmeaustauscher E herausgeführt wird und ihn mit einem Flüssig/Gas-Abscheider verbindet, in dem das restliche, noch im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert wird.
- 25 2. Anlageneinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass
- a) der Flüssigkeitsspiegel im Entspannungsbehälter C etwa 1 bis 20 m über dem Flüssigkeitsspiegel im Flüssig/Gas-Abscheider D liegt;
- 30 b) dieser wiederum etwa 0,5 m über der oben im Wärmeaustauscher E vorgesehenen Austrittsöffnung für das erwärmte Methanol liegt; und
- c) der Abstand zwischen der von unten in den Wärmeaustauscher E eintretenden Leitung (1) für das aus dem Entspannungsbehälter C zugeleitete Methanol und dem Boden des Wärmeaustauschers E etwa
- 35 0,5 m beträgt.

- 5 3. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie einem Absorber nachgeschaltet ist, der zur Reinigung von Synthesegas mit Methanol vorgesehen ist.
- 10 4. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass ihr ein Regenerator nachgeschaltet ist, in dem durch weitere Temperaturerhöhung und Einströmen eines erwärmten inerten Gases das restliche Kohlendioxid aus dem Methanol desorbiert wird.
- 15 5. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der erste Entspannungsbehälter A für das durch Desorption erhaltene, aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bestehende Gasgemisch eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine zum Entspannungsbehälter B führende Leitung aufweist.
- 20 6. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Entspannungsbehälter B für das durch Desorption erhaltene, gasförmige Kohlendioxid eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine zum Entspannungsbehälter C führende Leitung aufweist.
- 25 7. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Entspannungsbehälter C für das durch Desorption erhaltene, gasförmige Kohlendioxid eine zum Wärmeaustauscher E führende Leitung und für die Methanol enthaltende Flüssigkeit eine Leitung zum vorgeschalteten
- 30 Absorber und eine andere Leitung (1) zum Wärmeaustauscher E aufweist, der seinerseits für das dort erwärmte Methanol durch die Leitung (2) mit dem Flüssig/Gas-Abscheider D verbunden ist.
- 35 8. Anlageneinheit nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Flüssig/Gas-Abscheider D eine Ableitung (3) für das gasförmige Kohlendioxid und eine weitere, für das abgetrennte Methanol vorgesehene Leitung (4) zum nachgeschalteten Regenerator aufweist.

- 5 9. Verfahren zur Desorption von Kohlendioxid und anderen gasförmigen Verunreinigungen aus Methanol in der Anlageneinheit gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, wobei die Desorption stufenweise in mehreren hintereinander angeordneten Entspannungsbehältern, mindestens einem Wärmeaustauscher und mindestens ein Flüssig/Gas-Abscheider durchgeführt wird, **dadurch**
- 10 **gekennzeichnet**, dass das den Entspannungsbehälter C verlassende Methanol bei einer Temperatur von $-60 \pm 10^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 1 bis 2 bar in den Wärmeaustauscher E eingeleitet, dort auf eine Temperatur von $-10 \pm 5^{\circ}\text{C}$ erwärmt und in den Flüssig/Gas-Abscheider D eingeleitet wird
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Weiterleitung der Stoffströme zwischen den Entspannungsbehältern A, B und C sowie zum Wärmeaustauscher E und zum Flüssig/Gas-Abscheider D mit Hilfe von Pumpen oder vorzugsweise durch Druckdifferenzen unter Ausnutzung des Thermosiphon-Effekts erfolgt.
- 20 11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass im Entspannungsbehälter A der Druck von etwa 55 bar auf etwa 9 bar vermindert und bei einer Temperatur von etwa -45°C vorwiegend Wasserstoff und Kohlenmonoxid desorbiert werden, wobei die erhaltene Gasfraktion nach
- 25 Durchleitung durch den Wärmeaustauscher E dem Verfahren entnommen wird, während die Flüssigfraktion einem zweiten Entspannungsbehälter B zugeleitet wird.
- 30 12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass in dem zweiten Entspannungsbehälter B der Druck von etwa 9 bar auf etwa 2,7 bar vermindert und bei einem Temperaturabfall von etwa -45°C auf etwa -52°C gasförmiges Kohlendioxid erhalten wird, welches durch den Wärmeaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen wird, während die erhaltene Flüssigfraktion einem dritten Entspannungsbehälter
- 35 C zugeführt wird.

- 5 13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**,
dass in einem dritten Entspannungsbehälter C der Druck von etwa 2,7 bar auf
etwa 1,2 bar vermindert und bei einem Temperaturabfall von etwa -52°C auf
etwa -60°C gasförmiges Kohlendioxid erhalten wird, welches durch den
Wärmeaustauscher E geleitet und anschließend dem Verfahren entnommen
10 werden kann.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die in dem dritten Entspannungsbehälter C enthaltene Flüssigfraktion in
zwei Stoffströme zerlegt wird, wobei der eine Stoffstrom dem vorgeschalteten
15 Absorber und der zweite Stoffstrom nach Durchleitung durch den
Wärmeaustauscher E über die Leitung (2) dem Flüssig/Gas-Abscheider D
zugeleitet wird.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**,
20 dass die im Flüssig/Gas-Abscheider gewonnene Flüssigfraktion (4) einem
nachgeschalteten Regenerator zur Entfernung der letzten Spuren von
Kohlendioxid zugeleitet und die Gasfraktion (3) vorzugsweise vereint mit
weiteren, kohlendioxidreichen Gasfraktionen dem Verfahren entnommen wird.

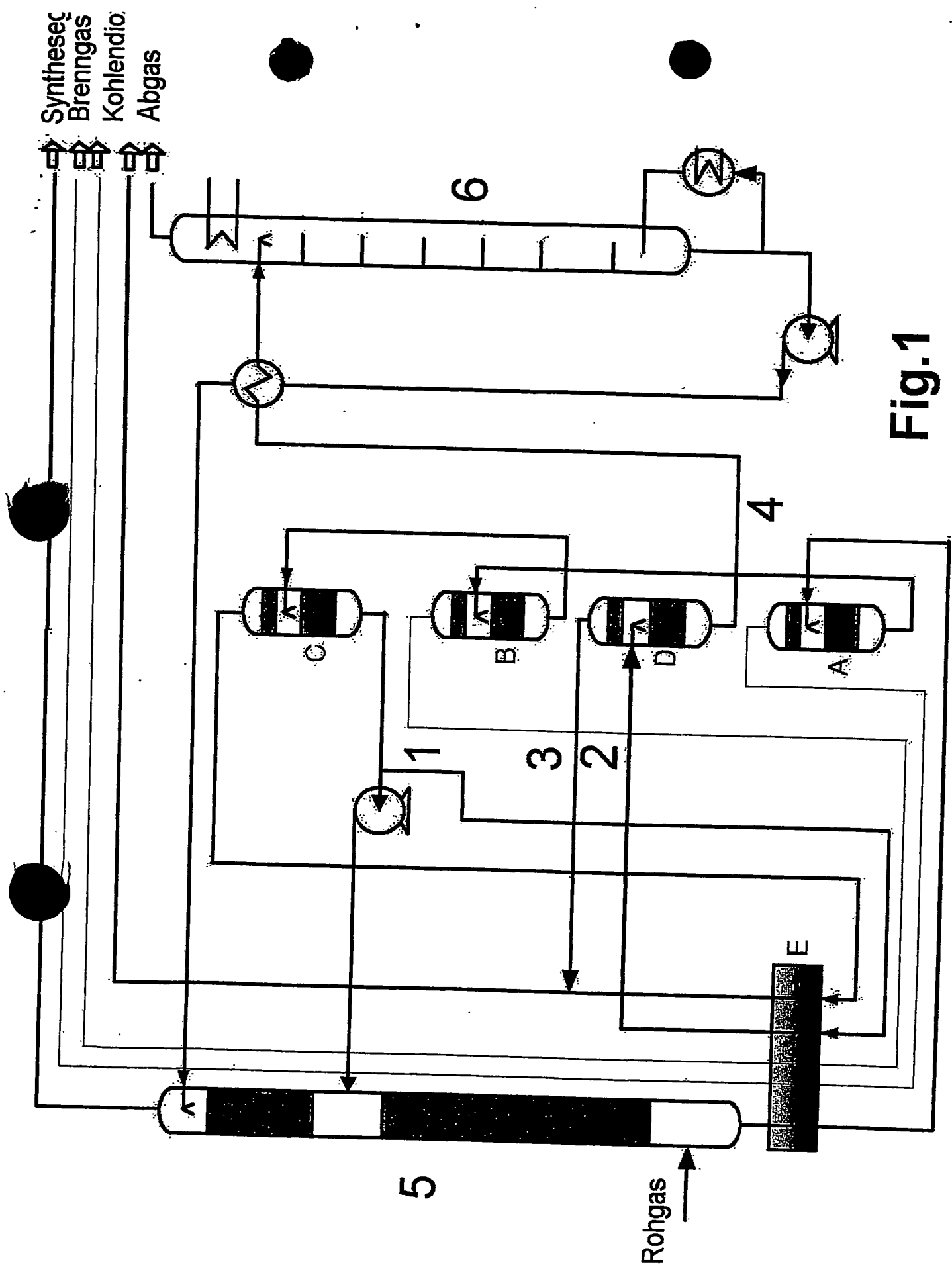
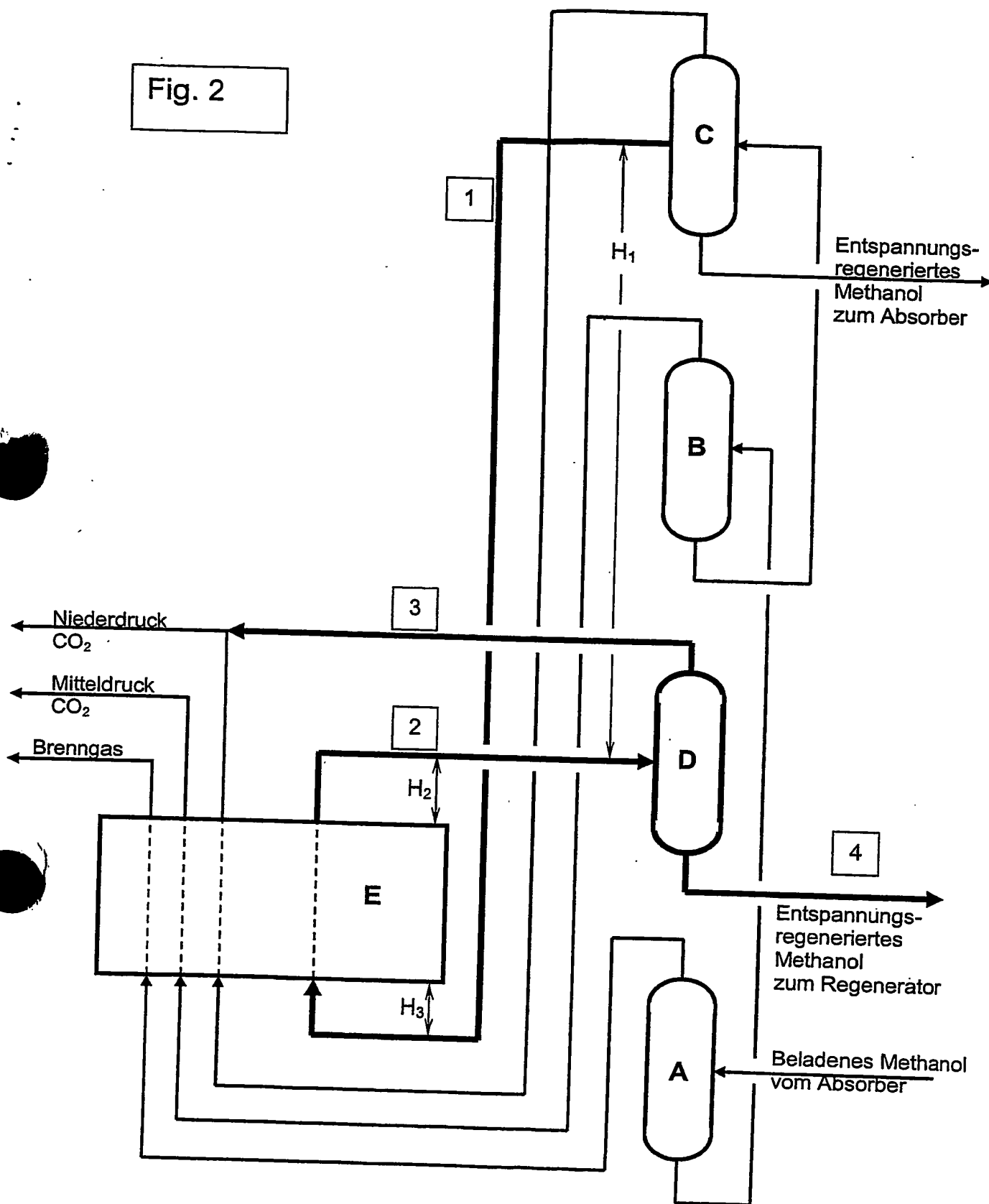


Fig.1

Fig. 2



5 Lurgi AG
Lurgiallee 5
60295 Frankfurt am Main

10

Zusammenfassung:

15

Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid aus Methanol

Es wird eine Anlageneinheit zur Desorption von Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen aus unter erhöhtem Druck stehendem Methanol beschrieben, wobei die Anlageneinheit mindestens einen oder mehrere, hintereinander angeordnete Entspannungsbehälter, mindestens einen Wärmeaustauscher und mindestens einen Flüssig/Gasabscheider aufweist. Diese Anlageneinheit enthält

- 25 a) eine Leitung (1), durch die das den Entspannungsbehälter C verlassende, stark abgekühlte Methanol von unten in den Wärmetauscher E eingeleitet wird; und
- 30 b) eine Leitung (2), durch die das erwärmte Methanol oben aus dem Wärmeaustauscher E herausgeführt wird und ihn mit einem Flüssig/Gas-Abscheider verbindet, in dem das restliche, noch im Methanol enthaltene Kohlendioxid weitestgehend desorbiert und abgetrennt wird.

Durch diese Anlageneinheit wird die bei der Desorption von Kohlendioxid entstehende Verdunstungskälte in einem Wärmeaustauscher gewonnen und steht dann als wichtige Kälteenergiequelle für für die Absorption zur Verfügung.